

FORMATION OF FERRITE FILM

Patent Number: JP2116624
Publication date: 1990-05-01
Inventor(s): IBATA AKIHIKO; others: 01
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2116624
Application Number: JP19880266370 19881021
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G49/00; C23C20/00; H01F41/24; H01L43/12
EC Classification:
Equivalents: JP2668998B2

Abstract

PURPOSE:To improve the magnetic characteristics of a ferrite film formed by bringing a soln. contg. at least ferrous ions into contact with the surface of a solid body and carrying out the formation of the film in a magnetic field.

CONSTITUTION:An aq. soln. contg. at least ferrous ions as metal ions and an aq. soln. of NaNO₂ as an oxidizing agent are filled into tanks 5, 6, respectively, fed to a mixing part 1 and further fed from a nozzle 2 to a substrate 3 rotated by a rotating table 4. The table 4 is heated and a ferrite crystallization reaction is allowed to proceed on the substrate 3 to form a ferrite film on the substrate 3. In this case, in order to apply a magnetic field to the substrate 3, magnets 7 are set by the substrate 3 fixed on the table 4. The deposition of the ferrite film can be carried out in a magnetic field and a ferrite film having magnetic characteristics as soft ferrite is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-116624

⑤Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)5月1日

C 01 G 49/00
C 23 C 20/00
H 01 F 41/24
H 01 L 43/12

A 8618-4G
7730-4K
7354-5E
7342-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑰特 願 昭63-266370

⑱出 願 昭63(1988)10月21日

⑲発 明 者 井 端 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲発 明 者 川 又 肇 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
⑲代 理 人 弁理士 栗野 重幸 外1名

明 細 書

1、発明の名称

フェライト膜の形成方法

2、特許請求の範囲

(1) 金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で、基体に接触させ、基体表面にフェライト膜を堆積させることを特徴とするフェライト膜の形成方法。

(2) 液中にさらに、第1鉄イオンを酸化するための酸化剤を含んだ請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されているスピネル型フェライト膜の作製におけるフェライト膜の形成方法に関するものである。

従来の技術

フェライトめっきとは、例えば、特開昭69-

111929号公報に示されているように、固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、固体表面に $FeOH^+$ またはこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、次いで、吸着した $FeOH^+$ を酸化させることにより $FeOH^{2+}$ を得、これが水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、これによって固体表面にフェライト膜を形成することをいう。

従来、この技術を基にめっき膜の均質化、反応速度の向上等を図ったもの(特開昭60-140713号公報)、固体表面に界面活性を付与して種々の固体にフェライト膜を形成しようとするもの(特開昭61-30674号公報)、あるいはフェライト膜の形成速度の向上に関するもの(特開昭61-179877号公報ないし特開昭61-222924号公報)がある。

フェライトめっきは、膜を形成しようとする固体が前述した水溶液に対して耐性があれば何でもよい。さらに、水溶液を介した反応であるため、

温度が比較的低温（水溶液の沸点以下）でスピネル型フェライト膜を作製できるという特徴がある。そのため、他のフェライト膜作製技術に比べて、固体の限定範囲が小さい。

発明が解決しようとする課題

しかし、前述したように、これまで膜の均質性、あるいは膜の生成速度等に種々の改善が提案されているが、得られる膜の磁気特性については前述した全ての方式とも不十分であった。つまり、スピネル型フェライトとしての十分な磁気特性、特にソフト材料としての特性が得られていない。そのため、各種電子部品等への応用・適用等に関して大きな課題があった。

フェライト膜の保磁力については、例えば、金属表面技術 VOL.38, No.9, 1987 P.1 に示されているように約1000 \times 以上であり、マグネタイトもMn およびZn を含んだ(Mn Zn系)フェライトもほぼ同様の大きさである。

課題を解決するための手段

以上の課題を解決するために本発明は、金属イ

オンとして少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で、基体に接触させ、基体表面にフェライト膜を堆積させる方法としたものである。

作用

前述した方法によって、つまり金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で、基体に供給して、基体表面にフェライト膜を形成することによって、公知の方法では得られていなかった磁気特性（ソフト特性）の優れたフェライト膜を形成することができる。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明のフェライト膜の形成方法の基本的な部分は、公知の方法と大部分同じである。

しかし、本発明では、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を磁場中で、基体に接触させ、基体表面にフェライト膜を形成するため、これまでの方法に比べると非常に小さい保磁力しかも高い透磁率のフェライト膜を得ることができる。

以上の方法によって、これまでに認められていないフェライトめっき膜の軟質磁気特性の向上（小さい保磁力しかも高い透磁率）という現象を見出すことができた。

第1鉄イオンを酸化するためには、酸化剤を用いる方法あるいはめっき反応時の雰囲気酸素を含んだガス中で行ういずれの方法でもよい。

本発明のフェライト膜の形成方法のいくつかの例を図を用いて説明する。

例えば、一例の装置の概略図を第1図に示す。3はフェライト膜を形成しようとする基体である。4は基体3を取り付けて、回転することができる回転台である。回転台4には、基体3を磁場中下にするために磁石7を基体3のそばにセットする。これによって、フェライト膜の堆積を磁場中で行うことができる。図の場合、磁界方向は基体3の面内の1方向にほぼ平行である。この図の場合、めっき液は基体3に供給する時点では1液であるが、得られるフェライト膜の特性のバラツキを小さくし、コントロールしやすくするためには、め

っきに必要な液はいくつかに分割して準備する方がよい。この図では2分割した場合を示す。図の場合、混合部1を用いて各めっき液を混合しているが、各液を別々に基体3に供給してもよい。これらの液を混合部1で混合し、混合しためっき液をノズル2を介して、基体3に供給する。ノズル2の形状・構造を適当に選択することによって、液を滴下あるいは噴霧状等で基体3に供給することができる。5および6は、各めっき液を貯蔵するタンクである。また、図に示すように基体3および回転台4等のフェライトめっき反応を行う部分はケースによって仕切り、液の飛散の防止あるいは反応時の雰囲気の一化を計ってもよい。たとえば、非酸化性（例えば窒素）ガスをケース内に送ることによって、非酸化性雰囲気にすることができる。タンク6には、例えば酸化剤として亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を使い、さらに緩衝剤あるいは錯化剤として酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を入れた水溶液（酸化液）を入れ、タンク5に少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液（反応液）を

入れて、ポンプ等で液を混合部1に供給する。基体3には、回転台4により回転した状態で各液が供給される。回転台4は、ヒーター等により50～100℃に加熱する。このようにして、基体3上でフェライト結晶化反応を行わせて、基体3にフェライト膜を形成する。

さらに、別の方法の一例の装置の概略図を第2図に示す。混合部1，タンク5および6は、第1図のものと同様である。めっき反応部8およびウォーターバス9が本方法の異なる部分である。つまり、本方法では、第1図に示した方法と異なり、回転台を使用せずにしかもめっき反応部分などを気体から隔離した状態で行うことができる。めっき反応部8にはフェライト膜を形成しようとする基体3および先の第1図と同様に基体3のそばに磁石7が組み込まれている。めっき反応部8では、物理的に基体3の表面上をめっき液が均一に流れるようにしている。混合部1およびめっき反応部8をウォーターバス9内にセットすることによって、50～100℃に加熱する。このようにして、

めっき反応部8にセットした基体3の表面にフェライト膜を堆積させる。

さらに、別の方法の一例の装置の概略図を第3図に示す。これは先に示した第2図の方法とほぼ同様であるが、基体3の一平面のある部分だけをフェライトめっきするのに適した方法である。タンク5および6よりポンプを介して、各めっき液を混合部1に供給し、めっき液を混合して、めっき反応部8へ供給する。めっき反応部8にはフェライト膜を形成しようとする基体3の一部の部分が組み込まれている。めっき反応部8では、第2図に示した方法と同様に、物理的に基体3の表面上をめっき液が薄く均一に流れるようにしている。混合部1，めっき反応部8および基体3をウォーターバス9内にセットすることによって、50～100℃に加熱する。このようにして、めっき反応部8にセットした基体3の表面にフェライト膜を堆積させる。

以上示した3つの例では全て混合部1を用いてめっき液を1液に混合した後、基体3に供給する

方法を示したが、混合部1を使用せずに各めっき液を別々に基体3に供給する方法でもよい。

めっき液は、基体3に供給する前に加熱しておく方が、得られるフェライト膜の均一性あるいは磁気特性がよい。

基体3の材質としては、特に限定はない。いくつか例をあげると、ポリイミドフィルム，ポリエチレンテレフタレート（PET）などの各種プラスチック類，銅，ニッケル，銀，金，タングステン，モリブデン，白金，パラジウム，鉄，鉄合金などの金属類，各種の有機積層板、つまり紙基材エポキシ，ガラス布基材エポキシ，ガラス基材ポリエステル，ガラス布基材テフロン等の積層板など、各種ガラス類，セラミックスなどがある。

さらに、基体3の表面あらさが、中心線平均粗さ（Ra）で0.01μm以上であることによって、膜の堆積速度あるいは限界膜厚（膜の厚みがある厚み以上になると剥離する）の向上が図れる。この堆積速度の向上は、 $FeOH^+$ の吸着や酸化反応あるいはフェライト結晶化反応に対して、特に吸着

等に対してプラスに働かし、水溶液中で生成した微粒子が基体3の表面、つまりフェライト結晶化反応をしている表面にとらえられたり、あるいは集まり、さらには膜成長を促進・加担すると考えられる。また、ある程度以上の表面粗さを有していることによって、実質的な基体3の表面積が増加して吸着等の反応に携わる面積の増加も影響を与えているとも考えられる。

実験的に、特にフェライト膜形成に対して相性がよかったものが、酸素，窒素あるいは硫黄のいずれか1つ以上を含むものあるいは特に酸化物類である。

この酸化物としては、アルミナ（ Al_2O_3 ），ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ），ベリリア（ BeO ），ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ），フォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ），マグネシア（ MgO ），チタニア（ TiO_2 ），チタニア+ジルコニア（ ZrO_2 ），チタニア+マグネシア等の各種セラミックス、 $Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 、 $Al_2O_3-PbO-SiO_2-B_2O_3$ 、 $Al_2O_3-MgO-SiO_2-B_2O_3$ 、 $Al_2O_3-CaO-MgO-SiO_2-B_2O_3$

などのガラスセラミックス、 CuO 、 NiO などの金属酸化物あるいはフェライト等の鉄を含んだ酸化物などがある。

次に本発明の更に具体的な実施例について説明する。

(実施例1)

イオン交換水(以下単に水とする。)2ℓに塩化第1鉄4g、塩化マンガン6gおよび塩化亜鉛60mgをそれぞれ溶解した水溶液(反応液)を作製した。さらに別の溶液として、水2ℓに亜硝酸ナトリウム1gおよび酢酸アンモニウム10gを溶解した後、アンモニア水で $\text{pH} = 9$ に調整した水溶液(酸化液)を作製した。

これらの溶液を用いて、第1図に示すような装置でフェライトめっきを行った。ただし、混合部1を用いずに、2液を別々に基体3に供給した。装置には窒素ガスを毎分1.6ℓで送り非酸化性雰囲気を得、回転台4をヒータにより 90°C 一定にした。回転台4は毎分300回転の速度で回転させた。各液は毎分60mlの流量で噴霧状で、供

給した。めっきに用いた基体3はアルミナ基板である。

比較のために、第1図の磁石7を取り外して、先に示した条件と同様に、フェライトめっきを行った。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性を測定したところ、両者の H_c の比は1:4であり、さらに透磁率は1:5であった。本発明の方法で得たフェライト膜の方が、優れたソフト磁気特性を示した。

(実施例2)

水2ℓに塩化第1鉄4gと塩化ニッケル4gおよび塩化亜鉛80mgをそれぞれ溶解し、反応液を作製した。さらに、水2ℓに亜硝酸ナトリウム0.5gおよび酢酸アンモニウム1gを溶解して酸化液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様にフェライトめっきを行った。ただし、混合部1を取り付け、2液を1液に混合後、基体3に供給した。用いた基体3は主として $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 MgO 、 BaO 、

膜と同様の磁気特性を示した。

(実施例4)

実施例2と同じ反応液および酸化液をそれぞれ2ℓ作製し、第3図に示した装置を用いて、フェライトめっきを行った。アルミナ基板に1時間のめっきを行った。

得られたフェライト膜は、実施例2で得られた膜と同様の磁気特性を示した。

発明の効果

本発明によって、前述したように、磁場中で、基体表面にフェライト膜を堆積させることによって、これまでのフェライト膜の形成方法では達成されなかったソフトフェライトとしての磁気特性を示すフェライト膜を作製することができる。これによって、各種電子部品等への適用に十分な磁気特性を有するフェライト膜を得ることができる。

4、図面の簡単な説明

第1図、第2図および第3図は本発明のフェライト膜の形成方法の実施例に用いた装置の概略図である。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ガラスセラミックス基板、石英ガラス板、ポリイミドフィルム、ステンレス板、銅板、銅張りガラス布基材エポキシの9種類である。得られたフェライト膜の磁気特性を測定した。

比較のために、第1図の磁石7を取り外して、同様にめっきを行った。各9種類の基体3についてめっきを行い、得られたフェライト膜の磁気特性を測定した。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性を比較したところ、両者の H_c および透磁率の比は1:2~4であり、本発明の方法で得たフェライト膜の方が、優れたソフト磁気特性を示した。

(実施例3)

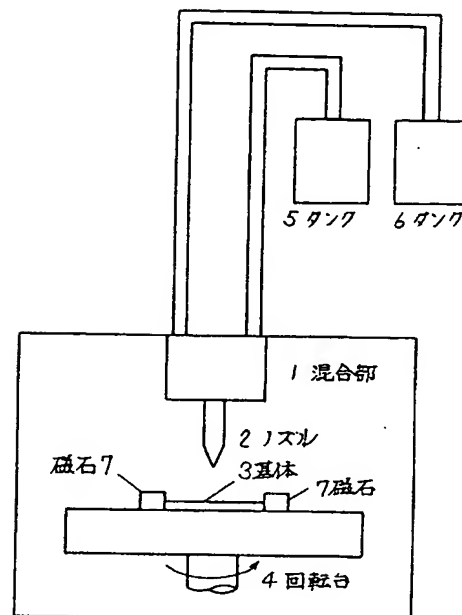
実施例1と同じ反応液および酸化液を各2ℓ作製し、これらの溶液を用いて、第2図に示した装置で、フェライトめっきを行った。めっき時間は1時間であり、アルミナ基板を使用した。

得られたフェライト膜は、実施例1で得られた

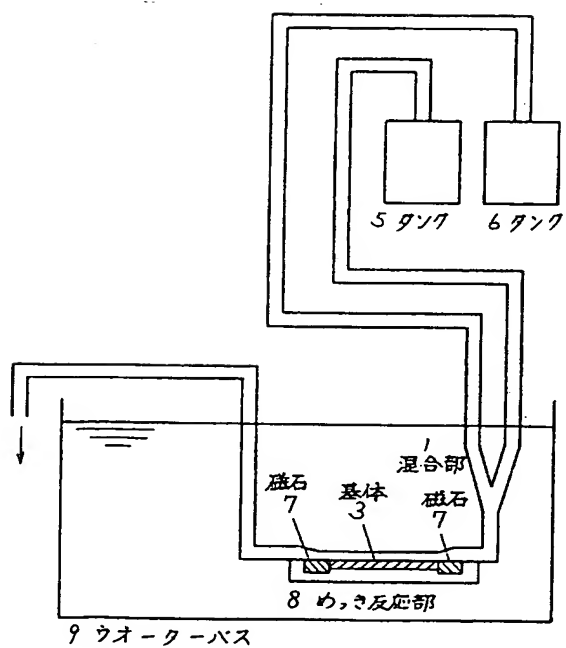
1 ……混合部、2 ……ノズル、3 ……基体、4
 ……回転台、5、6 ……タンク、7 ……磁石、8
 ……めっき反応部、9 ……ウォーターバス。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

